

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 9 月 18 日 (18.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/076495 A1

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 国際特許分類⁷: C08G 65/44</p> <p>(21) 国際出願番号: PCT/JP03/02302</p> <p>(22) 国際出願日: 2003 年 2 月 28 日 (28.02.2003)</p> <p>(25) 国際出願の言語: 日本語</p> <p>(26) 国際公開の言語: 日本語</p> <p>(30) 優先権データ:
特願2002-63626 2002 年 3 月 8 日 (08.03.2002) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市北区 堂島浜 1 丁目 2 番 6 号 Osaka (JP).</p> | <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三井 昭 (MITSUI, Akira) [JP/JP]; 〒299-0261 千葉県 袖ヶ浦市 福王台 3-1 6-2 Chiba (JP). 古河 弘昭 (FURUKAWA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒299-0264 千葉県 袖ヶ浦市 今井 3-1 3-1 Chiba (JP). 太田 信之 (OTA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒299-0261 千葉県 袖ヶ浦市 福王台 3-1 0-1 旭化成社宅 2-1 3 Chiba (JP).</p> <p>(81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.</p> <p>添付公開書類:
— 国際調査報告書</p> <p>2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。</p> |
|---|---|

(54) Title: LOW MOLECULAR WEIGHT POLYPHENYLENE ETHER

(54) 発明の名称: 低分子量ポリフェニレンエーテル

(57) Abstract: A low molecular weight polyphenylene ether, characterized in that it has a reduced viscosity of 0.04 to 0.18 dl/g, as measured with its chloroform solution of 0.5 g/dl at 30°C, and a molecular weight distribution of 1.5 to 2.5; and a low molecular weight polyphenylene ether powder comprising the low molecular weight polyphenylene ether. The low molecular weight polyphenylene ether and the powder exhibit high thermal resistance and excellent electric characteristics, and thus is useful as an electric material such as a printed board and as a modifier for another resin.

(57) 要約: 30°Cにおいて0.5 g/dlのクロロホルム溶液で測定した還元粘度が0.04~0.18 dl/gであり、分子量分布が1.5~2.5である低分子量ポリフェニレンエーテル、またはこれを含む低分子量ポリフェニレンエーテルパウダーは、高い耐熱性と電気特性を有しており、プリント基板などの電子材料としてまたは他の樹脂の改質剤として有用である。

WO 03/076495 A1

明 細 書

低分子量ポリフェニレンエーテル

5 <技術分野>

本発明は低分子量のポリフェニレンエーテルに関するものである。詳しくは耐熱性、電気特性および各種溶媒や試薬への溶解性に優れ、かつ他の成分との混合性、反応性に優れた低分子量のポリフェニレンエーテルに関するものである。更に、該低分子量ポリフェニレンエーテルを効率的に製造する方法、およびこの方法で得られた低分子量のポリフェニレンエーテルに関するものである。

<背景技術>

ポリフェニレンエーテルは加工性・生産性に優れ、熔融射出成形法や熔融押出成形法などの成形方法により所望の形状の製品・部品を効率よく生産できるため、電気・電子分野、自動車分野、その他の各種工業材料分野、食品・包装分野の製品・部品用の材料として幅広く用いられている。

ポリフェニレンエーテルを製造する方法としては、特公昭 3 6 - 1 8 6 9 2 号公報、米国特許第 3 3 0 6 8 7 5 号明細書、同 3 3 4 4 1 1 6 号、同 3 4 3 2 4 6 6 号をはじめ多くの製法が提案されている。

これら公知の方法で得られ、上記の用途に用いられているポリフェニレンエーテルは還元粘度 0.3 dl/g 以上の高分子量ポリマーである。しかしながら最近、通常の高分子量ポリフェニレンエーテルよりも、きわめて低分子量のポリフェニレンエーテルがプリント基板などの電子材料用途に対して有効であることが期待されている。近年はプリント基板等の電子材料の高集積化に伴い、配線自体の導体損失がクローズアップされており、損失分は熱として放出される。よって、プリント基板材料には優れた低誘電率特性と共に高い耐熱性が要求されている。またプリント基板を製造する過程において、通常溶媒に溶かし変性反応により官能化させた後に硬化等の反応を行わせることが一般的である。したがって、溶媒への溶解性や他の成分との反応性に優れることも必要とされている。

低分子量のポリフェニレンエーテルとしては、特公昭 50-6520 号、特開昭 62-39628 号および米国特許第 6211327 号などに開示されているが、いずれの方法で得られた低分子量ポリフェニレンエーテルも耐熱性および電気特性等の点において十分とはいえないものであった。

- 5 特公昭 50-6520 号公報には、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素と、*n*-ヘキサン、イソヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素の混合溶媒中でポリフェニレンエーテルを製造する方法が開示されている。しかしながら、得られた低分子量ポリフェニレンエーテルは耐熱性および電気特性等の点において十分とは言えず、さらに実施例中에서도明白のように還元粘度が 0.2
- 10 d l / g 以下の低分子量域では得られた低分子量ポリフェニレンエーテルが反応容器などに付着することにより収率が低下するという問題が発生している。

ポリフェニレンエーテルの重合溶媒として、ポリフェニレンエーテルの良溶媒（上記公報ではベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素）を用いる場合、該良溶媒は得られたポリフェニレンエーテルに対して親和性が良いため、低

15 分子量では反応器へ付着して収率が低下するだけでなく、良溶媒をポリフェニレンエーテル中から除去させる設備が過大となる、設備の温度コントロールに関してきわめて神経質にならざるを得ない等の問題点があった。したがって効率よく得られる低分子量ポリフェニレンエーテルの還元粘度はせいぜい 0.2 d l / g 付近に留まっているのが現状である。

- 20 特開昭 62-39628 号公報では、数平均分子量が 2800 未満の低分子量ポリフェニレンエーテルを製造するに関し、重合溶媒として炭素数 1~5 の単官能性アルコールを必要に応じて水と併用して行う方法が示されている。しかしながら得られた低分子量ポリフェニレンエーテルは耐熱性および電気特性等の点において十分とは言えず、かつ収率が 95% までしか得られない（実際に実施例で
- 25 は 90% 未満である）こと、実施例中に記載されているように極めて重合に時間がかかるといった問題を有し、工業的には効率的な方法ではない。

米国特許第 6211327 号には、低分子量ポリフェニレンエーテルの重合溶液から水性相に触媒成分を除去し、次いでポリフェニレンエーテル溶液からポリフェニレンエーテルの良溶媒を直接脱気（例えば脱気押出機などを用いて）する

ことにより、低分子量ポリフェニレンエーテルを製造する方法が開示されている。この方法は還元粘度が0.1 dl/g前後あるいはそれ以下の極めて低分子量のポリフェニレンエーテルの製造に関して、収率問題が殆どない改良された方法ではあるものの、やはり耐熱性および電気特性等の点において十分とは言えないものであった。

更にこれらの方法で得られる低分子量ポリフェニレンエーテルは、一般的には顆粒粒子状またはペレット状の形態を持っている。大きな粒子を有しているために溶剤に溶解させる際に時間がかかる、半溶解して反応機の壁面等に付着する等のトラブルの原因となっている。

<発明の開示>

本発明は、耐熱性と電気特性に優れ、かつ溶剤などへの溶解性に優れた低分子量のポリフェニレンエーテルを提供することを目的とする。さらに、該低分子量ポリフェニレンエーテルを効率的に製造する方法を提供することを目的とする。

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を行い、本発明に至った。

即ち、本発明は、

1. 30℃において濃度0.5 g/dlのクロロホルム溶液中で測定した還元粘度が0.04～0.18 dl/gであり、分子量分布が1.5～2.5であることを特徴とする低分子量ポリフェニレンエーテル、
2. ガラス転移温度(T_g)が、以下の式で表されることを特徴とする上記1記載の低分子量ポリフェニレンエーテル、
$$T_g, (^\circ\text{C}) > 600 \times [\eta_{sp}/c] + 105$$
3. 上記1または2記載の低分子量ポリフェニレンエーテルからなるポリフェニレンエーテルパウダー、
4. 平均粒子径が5.0～1000 μm である、上記3記載のポリフェニレンエーテルパウダー、
5. 平均粒子径が5.0～500 μm である、上記3記載のポリフェニレンエーテルパウダー、
6. 平均粒子径が5.0～300 μm である、上記3記載のポリフェニレンエー

テルパウダー、

7. 平均粒子径が5.0～100 μmである、上記3記載のポリフェニレンエーテルパウダー、

8. 1000 μm以上の粒子を実質的に含まない上記3記載のポリフェニレンエーテルパウダー、

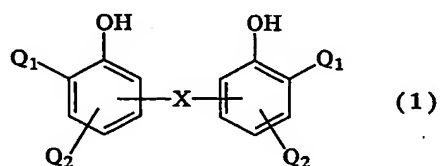
9. フェノール化合物を触媒と酸素含有ガスの存在下で重合して得られる上記1記載の低分子量ポリフェニレンエーテル、

10. フェノール化合物が、2,6-ジメチルフェノールである上記9記載の低分子量ポリフェニレンエーテル、

11. フェノール化合物が、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの混合物である上記9記載の低分子量ポリフェニレンエーテル、

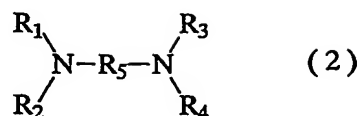
12. フェノール化合物が、2,6-ジメチルフェノールと2,6-ジフェニルフェノールの混合物である上記9記載の低分子量ポリフェニレンエーテル、

13. フェノール化合物が、さらに式(1)で表される2価フェノールを含有する上記10～12のいずれかに記載の低分子量ポリフェニレンエーテル、



(式中、Q1、Q2は各々同一または異なる置換基を表し、水素、アルキル基、置換アルキル基、アラルキル基、置換アラルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基またはハロゲンを表し、各々同一でも異なっているもよい：Xは脂肪族炭化水素残基及びそれらの置換誘導体、酸素、イオウまたはスルホニル基を表し、Q2、Xの結合位置はフェノール水酸基に対してオルソ位またはパラ位である。)

14. 触媒が、銅化合物、ハロゲン化合物および一般式(2)で表されるジアミン化合物からなる上記9記載の低分子量ポリフェニレンエーテル、



(式中、R 1 , R 2 , R 3 , R 4 はそれぞれ独立に水素または炭素数 1 ~ 6 の直鎖状または分岐状アルキル基で、全てが同時に水素ではない。R 5 は炭素数 2 ~ 5 の直鎖状またはメチル分岐を持つアルキレン基である)

- 5 15. 触媒が、さらに 3 級モノアミン化合物および 2 級モノアミン化合物の少なくとも 1 種を含有する上記 1 4 記載の低分子量ポリフェニレンエーテル、
16. 触媒と酸素含有ガスの存在下、低分子量ポリフェニレンエーテルの良溶媒を用いてフェノール化合物を重合し、重合で得られたポリフェニレンエーテル溶液に貧溶媒を添加して低分子量ポリフェニレンエーテルを析出させる低分子量ポリフェニレンエーテルの製造方法において、該析出を - 8 0 ~ 2 0 °C で行うことを特徴とする上記 1 記載の低分子量ポリフェニレンエーテルの製造方法、
- 10 17. 貧溶媒が、炭素数 1 ~ 1 0 のアルコールである上記 1 6 記載の方法、
18. 貧溶媒が、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、エチレングリコールから選ばれる少なくとも 1 種である
- 15 上記 1 6 記載の方法、
19. 貧溶媒が、さらに水を含む上記 1 7 または 1 8 記載の方法、
20. 触媒と酸素含有ガスの存在下フェノール化合物を重合し、重合の進行に伴って低分子量ポリフェニレンエーテルを析出させる低分子量ポリフェニレンエーテルの製造方法において、重合溶媒が 2 種以上のアルコールの混合溶媒であることを特徴とする上記 1 記載の低分子量ポリフェニレンエーテルの製造方法、
- 20 21. 重合溶媒が、2 種以上の炭素数 1 ~ 1 0 のアルコールの混合溶媒であることを特徴とする上記 2 0 記載の方法、
22. 重合溶媒が、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、エチレングリコールから選ばれる 2 種以上のアルコールの混合溶媒である上記 1 6 記載の方法、
- 25 23. 析出した低分子量ポリフェニレンエーテルを含むスラリーを洗浄によって精製する工程を含み、洗浄溶媒がメタノール、エタノール、プロパノール、ブタ

ノール、ペンタノール、ヘキサノールおよびエチレングリコールから選ばれる少なくとも１種である上記１６または２０記載の方法、

24. 洗浄溶媒が、さらに水を含む上記２３記載の方法、

25. 洗浄後の低分子量ポリフェニレンエーテルを、乾燥または直接脱気して含有溶媒を除去する上記２３記載の方法、および

26. 析出した低分子量ポリフェニレンエーテルを含むスラリーから低分子量ポリフェニレンエーテルを分離して湿潤低分子量ポリフェニレンエーテルを得、これを乾燥または直接脱気して含有溶媒を除去する上記１６または２０記載の方法である。

10

<発明を実施するための最良の形態>

本発明における低分子量ポリフェニレンエーテルは、３０℃において濃度０．５ｇ／ｄｌのクロロホルム溶液中で測定した還元粘度（ η_{sp}/c ）が０．０４～０．１８ｄｌ／ｇであり、分子量分布（ M_w/M_n ）が１．５～２．５である低分子量ポリフェニレンエーテルである。

還元粘度は、ポリフェニレンエーテルを用いて０．５ｇ／ｄｌの濃度のクロロホルム溶液とし、この溶液をウペローデ粘度管を用いて３０℃において測定することにより測定できる。本発明の低分子量ポリフェニレンエーテルの還元粘度は０．０４～０．１８ｄｌ／ｇ、好ましくは０．０４～０．１５ｄｌ／ｇ、さらに好ましくは０．０５～０．１３ｄｌ／ｇである。

分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定することができる。分子量の検量のために標準ポリスチレンを用いることが好ましい。またGPCと光散乱法を組み合わせたGPC-LALLS等も用いることができる。本発明の低分子量ポリフェニレンエーテルの分子量分布（ M_w/M_n ）は１．５～２．５、好ましくは１．６～２．４である。分子量分布が本願発明の範囲である低分子量ポリフェニレンエーテルは、同じ程度の還元粘度を有し、かつ分子量分布が本願発明の範囲外である低分子量ポリフェニレンエーテルと比べて耐熱性と電気特性に優れる。

本発明の低分子量ポリフェニレンエーテルは優れた耐熱性を有している。ポリ

フェニレンエーテルの耐熱性を表す指標としてガラス転移温度（ T_g ）が用いられる。本発明の低分子量ポリフェニレンエーテルは次の関係式で表されるガラス転移温度を有していることが好ましい。

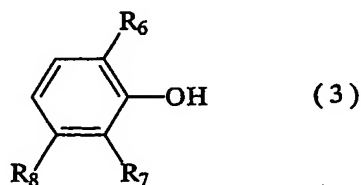
$$T_g (^{\circ}\text{C}) > 600 \times [\eta_{sp}/c] + 105$$

- 5 式中、 T_g は摂氏で表される低分子量ポリフェニレンエーテルのガラス転移温度、 $[\eta_{sp}/c]$ は 30°C において 0.5 g/dl の濃度のクロロホルム溶液で測定された低分子量ポリフェニレンエーテルの還元粘度（単位： dl/g ）を表す。

- 10 本発明の低分子量ポリフェニレンエーテルは、溶剤への溶解性等の点からパウダー状であることが好ましい。本発明の低分子量ポリフェニレンエーテルパウダーの平均粒径は $5.0 \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $5.0 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $5.0 \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ であり、最も好ましくは $5.0 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ である。さらに $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に含まないパウダーであることが好ましい。

- 15 本発明の低分子量ポリフェニレンエーテルは、フェノール化合物を触媒と酸素含有ガスの存在下で重合して得ることができる。

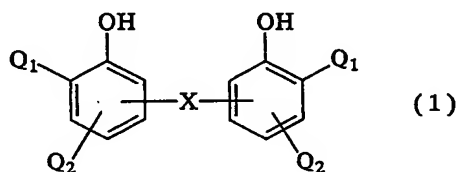
本発明に用いられるフェノール化合物は次のような一般式（3）の構造を持つ化合物である。



- 20 式中、 R_6 、 R_7 、 R_8 は各々独立の置換基を表し、 R_6 はアルキル基、置換アルキル基、アラルキル基、置換アラルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基であり、 R_7 、 R_8 は R_6 について定義されたものと同一の基に加え更に水素、ハロゲンであっても良い。

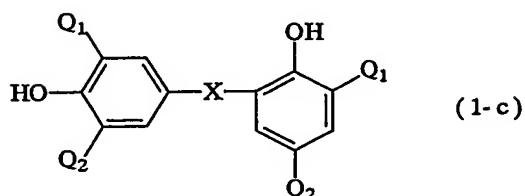
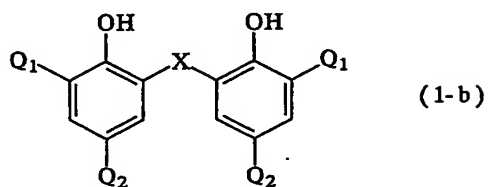
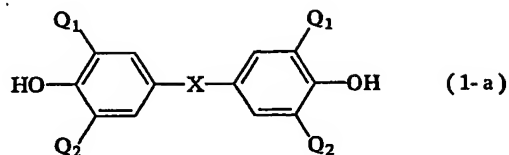
- 25 該化合物の例としては例えば、 o -クレゾール、2,6-ジメチルフェノール、2,3,6-トリメチルフェノール、2-エチルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、2,6-ジエチルフェノール、2-n-プロピルフェノール

- ル、2-エチル-6-n-プロピルフェノール、2-メチル-6-クロルフェノール、2-メチル-6-ブロモフェノール、2-メチル-6-イソプロピルフェノール、2-メチル-6-n-プロピルフェノール、2-エチル-6-ブロモフェノール、2-メチル-6-n-ブチルフェノール、2, 6-ジ-n-プロピルフェノール、2-エチル-6-クロルフェノール、2-メチル-6-フェニルフェノール、2-フェニルフェノール、2, 6-ジフェニルフェノール、2, 6-ビス-(4-フルオロフェニル)フェノール、2-メチル-6-トリルフェノール、2, 6-ジトリルフェノール等が挙げられる。これらの化合物はそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上併用しても良い。また少量のm-クレゾール、p-クレゾール、2, 4-ジメチルフェノール、2, 4, 6-トリメチルフェノール等を含んでいても実質上差し支えない。これらの中で2, 6-ジメチルフェノールは工業上重要である。また2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの組合わせ、あるいは2, 6-ジメチルフェノールと2, 6-ジフェニルフェノールとの組み合わせも好ましく用いられる。
- 15 またフェノール化合物として下記一般式(1)で表される二価フェノール化合物を含有させることは好ましい。



- 式中、Q1、Q2は水素、アルキル基、置換アルキル基、アラルキル基、置換アラルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基またはハロゲンであり、各々同一でも異なってもよい：Xは脂肪族炭化水素残基またはそれらの置換誘導体、酸素、イオウまたはスルホニル基を表し、Q2、Xの結合位置はフェノール水酸基に対してオルソ位またはパラ位である。
- 20

該化合物の例としては例えば、下記一般式(1-a)、(1-b)、(1-c)の各々の構造に挙げる化合物群がある。



式中、Q 1、Q 2 は水素、アルキル基、置換アルキル基、アラルキル基、置換ア
 5 ラルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基ま
 たはハロゲンを表し、各々同一でも異なってもよい：X は脂肪族炭化水素残
 基またはそれらの置換誘導体、酸素、イオウまたはスルホニル基である。

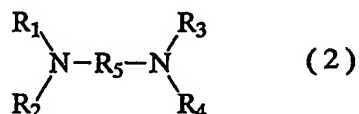
上記一般式の構造を持つもので代表的なものは、Q 1 と Q 2 がメチル基で X が
 イソプロピリデンである化合物、Q 1 と Q 2 がメチル基で X がメチレンである化
 10 合物、Q 1 と Q 2 がメチル基で X がチオである化合物、Q 1 と Q 2 がメチル基で
 X がシクロヘキシリデンである化合物等であるがこれらの例に限定されないこと
 はいうまでもない。

これらの二価フェノール性化合物は一種類でも用いられるし、いくつか組み合
 わせて用いても良い。二価フェノール性化合物を含有させる量は特に制限されな
 15 いが、一価フェノール類に対して 0.1 ～ 30 モル%とするのが好ましい。

本発明で用いられる触媒は、一般的にポリフェニレンエーテルの製造に用いる
 ことができる公知の触媒系が全て使用できる。一般的に知られている触媒系は酸
 化還元能を有する遷移金属イオンとこの金属イオンと錯形成可能なアミン化合物
 からなるものが知られており、例えば銅化合物とアミンからなる触媒系、マンガ
 20 ン化合物とアミンからなる触媒系、コバルト化合物とアミンからなる触媒系、等
 である。重合反応は若干のアルカリ性条件下で効率よく進行するため、ここに若

干のアルカリもしくは更なるアミンを加えることもある。

中でも、銅化合物、ハロゲン化合物および一般式(2)で表されるジアミン化合物からなる触媒が好ましく用いられる。



- 5 式中、R1、R2、R3、R4はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6の直鎖状または分岐状アルキル基で、全てが同時に水素ではない。R5は炭素数2から5の直鎖状またはメチル分岐を持つアルキレン基である。

- ここで述べられた触媒成分の銅化合物の例を列挙する。好適な銅化合物としては第一銅化合物、第二銅化合物またはそれらの混合物を使用することができる。
- 10 第二銅化合物としては、例えば塩化第二銅、臭化第二銅、硫酸第二銅、硝酸第二銅等を例示することができる。また第一銅化合物としては、例えば塩化第一銅、臭化第一銅、硫酸第一銅、硝酸第一銅等を例示することができる。これらの中で特に好ましい金属化合物は塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅である。またこれらの銅塩は酸化物、炭酸塩、水酸化物等と対応するハロゲンまたは酸から使用時に合成しても良い。
- 15 は酸から使用時に合成しても良い。しばしば用いられる方法は、酸化第一銅とハロゲン化水素（またはハロゲン化水素の溶液）を混合して作成する方法である。

- ハロゲン化合物としては例えば塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム等である。またこれらは水溶液や適当な溶媒を用いた溶液として使用できる。これらのハロゲン化合物は、単独でも用いられるし、2種類以上組み合わせて用いても良い。好ましいハロゲン化合物は、塩化水素の水溶液、臭化水素の水溶液である。

- 25 これらの化合物の使用量は特に限定されないが、銅原子はフェノール化合物100モルに対して0.02～0.6モルの範囲が好ましく、ハロゲン原子は銅原子のモル量に対して2～20倍が好ましい。

次に触媒成分のジアミン化合物の例を列挙する。例えばN, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N' - トリメチルエチレンジアミン、N, N' - ジメチルエチレンジアミン、N, N - ジメチルエチレンジアミン、N - メチルエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラエチルエチレンジアミン、N, N, N' - トリエチルエチレンジアミン、N, N' - ジエチルエチレンジアミン、N, N - ジエチルエチレンジアミン、N - エチルエチレンジアミン、N, N - ジメチル - N' - エチルエチレンジアミン、N, N' - ジメチル - N - エチルエチレンジアミン、N - n - プロピルエチレンジアミン、N, N' - n - プロピルエチレンジアミン、N - i - プロピルエチレンジアミン、N, N' - i - プロピルエチレンジアミン、N - n - ブチルエチレンジアミン、N, N' - n - ブチルエチレンジアミン、N - i - ブチルエチレンジアミン、N, N' - i - ブチルエチレンジアミン、N - t - ブチルエチレンジアミン、N, N' - t - ブチルエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 3 - ジアミノプロパン、N, N, N' - トリメチル - 1, 3 - ジアミノプロパン、N, N' - ジメチル - 1, 3 - ジアミノプロパン、N - メチル - 1, 3 - ジアミノプロパン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 3 - ジアミノ - 1 - メチルプロパン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 3 - ジアミノ - 2 - メチルプロパン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 4 - ジアミノブタン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 5 - ジアミノペンタン等が挙げられる。好ましいジアミン化合物は2つの窒素原子をつなぐアルキレン基の炭素数が2または3のものである。これらのジアミン化合物の使用量は特に限定されないが、フェノール化合物100モルに対して0.01~10モルの範囲が好ましい。

本発明において触媒の構成成分として、更に3級モノアミン化合物または2級モノアミン化合物をそれぞれ単独で、またはこれらを組み合わせて含ませることは好ましい。

3級モノアミン化合物とは、脂環式3級アミンを含めた脂肪族3級アミンである。例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、アリルジエチルアミン、ジメチル - n - ブチルアミン、ジエチルイソブ

ロピルアミン、N-メチルシクロヘキシルアミン等が挙げられる。これらの第3級モノアミンは単独でも用いられるし、2種類以上組み合わせて用いても良い。これらの使用量は特に限定されないが、フェノール化合物100モルに対して0.1~10モルの範囲が好ましい。

5 2級モノアミン化合物の例として、第2級脂肪族アミンとしては例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-i s o-プロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-i s o-ブチルアミン、ジ-t e r t-ブチルアミン、ジペンチルアミン類、ジヘキシルアミン類、ジオクチルアミン類、ジデシルアミン類、ジベンジルアミン類、メチルエチルアミン、メチルプロピル
10 アミン、メチルブチルアミン、シクロヘキシルアミンが挙げられる。芳香族を含む2級モノアミン化合物の例としては、N-フェニルメタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニルプロパノールアミン、N-(m-メチルフェニル)エタノールアミン、N-(p-メチルフェニル)エタノールアミン、N-(2', 6'-ジメチルフェニル)エタノールアミン、N-(p-クロロフェニル)エタノールアミン、N-エチルアニリン、N-ブチルアニリン、N-メチル-2-メチルアニリン、N-メチル-2, 6-ジメチルアニリン、ジフェニルアミン等が挙げられるがこれらの例には限定されない。これらの2級モノアミン化合物は単独でも用いられるし、2種類以上組み合わせて用いても良い。使用量は特に限定されないが、フェノール化合物100モルに対し0.05~15モ
15 ルが好ましく、0.1~10モルの範囲が更に好ましい。

2級モノアミン化合物と3級モノアミン化合物はそれぞれ触媒の構成成分としてそれぞれ単独で用いても良いし、これらを組み合わせて用いても良い。

更に、重合活性を向上させる効果を有することが知られている界面活性剤を添加することも好ましい。例えば、Aliquat 336やCapriquatの
25 商品名で知られるトリオクチルメチルアンモニウムクロライドである。使用量は重合反応混合物の全量に対して0.1wt%を超えない範囲が好ましい。

本発明の重合における酸素含有ガスは純酸素の他、酸素と窒素等の不活性ガスとを任意の割合で混合したもの、空気、更には空気と窒素等の不活性ガスとを任意の割合で混合したもの等が使用できる。重合反応中の系内圧力は常圧で充分で

あるが必要に応じて減圧でも加圧でも使用できる。

重合の温度は特に限定されないが、低すぎると反応が進行しにくく、また高すぎると反応の選択性が低下することがあるので、0～80℃、好ましくは10～70℃の範囲で行われることが好ましい。

- 5 重合反応終了後の後処理方法については特に制限されない。塩酸や酢酸等の酸、またはエチレンジアミン4酢酸（EDTA）及びその塩、またはニトリロトリ酢酸及びその塩等を加えて触媒を失活させる方法が通常用いられる。

- 10 また、通常のポリフェニレンエーテルの重合で副生することが知られているジフェノキノン等の副生物を処理する方法も特に制限されない。上記の様に触媒である金属イオンが実質的に失活されている状態であれば、加熱するだけで脱色される。またハイドロキノン、亜二チオン酸ナトリウム等の還元剤を必要量添加する方法でも可能である。この工程の温度は特に限定されないが10～100℃の温度条件で行うことが作業上好ましい。

- 15 一般にポリフェニレンエーテルを得る方法としては、ポリフェニレンエーテルの貧溶媒を重合溶媒として用い、重合の進行に伴ってポリフェニレンエーテルが粒子として析出する沈殿重合法と、良溶媒を重合溶媒として用い、ポリフェニレンエーテルが溶媒中に溶解している溶液重合法が知られているが、本発明の低分子量ポリフェニレンエーテルは、どちらの方法を用いても得ることができる。

- 20 ポリフェニレンエーテルの貧溶媒を重合溶媒として用い、重合の進行に伴ってポリフェニレンエーテルを析出させる沈殿重合法を用いる場合には、貧溶媒として2種以上のアルコールの混合溶媒を用いることが必要である。

- 貧溶媒としては、炭素数1～10のアルコールが好ましい。さらに好ましくはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、エチレングリコールから選ばれる2種以上である。この貧溶媒は水を含んでいないことが好ましい。
- 25

2種以上であれば何種類選ぶかについては特に制限されない。また混合溶媒中の各種溶媒の比率は特に限定されないし、本発明の方法を達成するのに必要な重合溶媒の組み合わせと比率はこれらの溶媒の中から選ばれ得るので、非常に広範囲に選択可能であるが、工業的見地からは、価格、回収方法の難易などを考慮し

て、ある程度の制限が加えられることは当然である。

驚くべきことに2種以上のアルコールの混合溶媒を用いると、それぞれが低分子
子量ポリフェニレンエーテルに対して貧溶媒であるにもかかわらず、これらの比
率を変えることにより得られる低分子量ポリフェニレンエーテルの分子量を制御
5 することが可能であること、アルコール1種のための単独溶媒で用いた場合よりも
重合活性や収率が向上するという極めて特異的な挙動を示すことが判った。

重合溶媒には低分子量ポリフェニレンエーテルを溶解させない範囲で良溶媒が
共存していても構わない。従って全く含まれないという意味ではないことに注意
すべきである。例えば還元粘度が0.07 dl/gの低分子量ポリフェニレンエ
10 ーテルの場合には、メタノールとn-ブタノールの混合溶媒中に少量のキシレン
(1%程度)を含んでいても良い。ポリフェニレンエーテルの還元粘度が低くな
ると、共存可能な良溶媒の量は減少する。還元粘度が0.04 dl/gの低分子
量ポリフェニレンエーテルの場合には、共存が許されるキシレンの量は50 ppm
程度である。良溶媒の量は、所望の低分子量ポリフェニレンエーテルの還元粘
15 度により、また良溶媒の低分子量ポリフェニレンエーテルに対する親和性の程度
によって異なるため一概にはいえず、それぞれの溶媒種によって異なることは当
然である。

一方、ポリフェニレンエーテルの良溶媒を重合溶媒として用い、得られた低分
子量ポリフェニレンエーテルを含む溶液に貧溶媒を添加して低分子量ポリフェニ
20 レンエーテルを析出させる溶液重合法を用いる場合には、該析出を-80~+2
0℃の範囲で行うことが必要である。

良溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン(o-, m-, p-の各異性体
を含む)、エチルベンゼン、スチレン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、塩化
メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハ
25 ロゲン化炭化水素、ニトロベンゼンのようなニトロ化合物が挙げられる。好まし
い良溶媒はトルエンである。また若干の貧溶媒性を持つてはいるものの良溶媒に
分類されるものとしては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、シ
クロヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、ギ酸エチル等のエステル類、
テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類、ジメチルスルホキシド

等が例示される。これらの良溶媒は、単独でも用いられるし、2種以上を組み合わせ用いても良い。さらに重合後の反応混合物が溶液である範囲で、アルコール類や水などの貧溶媒が含まれていても構わない。

重合により低分子量ポリフェニレンエーテルと溶媒を含む溶液が得られる。溶液中の低分子量ポリフェニレンエーテルの濃度は特に制限されないが、25～70重量%が好ましい。

得られた溶液に貧溶媒を添加することによって低分子量ポリフェニレンエーテルが析出する。貧溶媒としてはエーテル類、ケトン類またはアルコール類が挙げられる。好ましくは炭素数1～10のアルコールであり、さらに好ましくはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノールおよびエチレングリコールから選ばれる少なくとも1種である。更に水が含まれていても良い。

低分子量ポリフェニレンエーテルを析出させる方法において、特に装置や手段の制限はない。攪拌機を有する適当な大きさの槽に連続的に低分子量ポリフェニレンエーテルを含む溶液と貧溶媒を添加する方法、低分子量ポリフェニレンエーテルを含む溶液が入った槽に貧溶媒を添加する方法、貧溶媒が入った槽に低分子量ポリフェニレンエーテルを含む溶液を添加する方法、管型スタティックミキサーに連続的に低分子量ポリフェニレンエーテルを含む溶液と貧溶媒を添加する方法等様々な方法がとりうる。

析出装置に供給する低分子量ポリフェニレンエーテルを含む溶液の温度と貧溶媒の温度は特に制限されないが、析出装置における析出操作の温度には充分注意しなければならない。本発明の低分子量ポリフェニレンエーテルを得るためには析出を $-80 \sim +20^{\circ}\text{C}$ の範囲で行うことが必要である。 20°C を超えると低分子量ポリフェニレンエーテルが反応器などに付着し、低分子量ポリフェニレンエーテルを析出させることができない。また -80°C 未満でも低分子量ポリフェニレンエーテルを得ることはできるが -80°C 未満に温度を下げるには多大なエネルギーを要し、効率的ではない。

上述したいずれの方法も、低分子量ポリフェニレンエーテルと溶媒を含有するスラリーが得られる。本発明の低分子量ポリフェニレンエーテルはスラリーから

残存する溶媒を除去することにより得ることができる。溶媒を除去する方法としては、スラリーを固液分離により、湿潤低分子量ポリフェニレンエーテルを得、これを乾燥または直接脱気法により低分子量ポリフェニレンエーテルを得る方法が挙げられる。

- 5 固液分離の手段は特に制限されない。従来既知である全ての方法を使用できる。例えば濾過型遠心分離器、掻き取り羽根付き遠心分離器、真空ドラム型フィルター、ヌッチェ等どのような物でも使用できる。なお、重合溶媒として良溶媒を用い、低温で析出させて得られたスラリーの場合には、最初の濾過温度を析出温度で述べたような温度範囲で行う必要がある。
- 10 乾燥または直接脱気法の前に、得られた湿潤低分子量ポリフェニレンエーテルを該低分子量ポリフェニレンエーテルの貧溶媒で洗浄することが好ましい。洗浄溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノールおよびエチレングリコールから選ばれる少なくとも1種が好ましい。洗浄溶媒に更に水を含有させる方法は好ましい様態である。
- 15 得られた湿潤低分子量ポリフェニレンエーテルを乾燥または直接脱気法により低分子量ポリフェニレンエーテルを得ることができる。乾燥方法については特に制限はない。従来既知である全ての方法を使用できる。例えば、パドルドライヤー、真空乾燥機、スプレードライヤー、加熱チューブドライヤー等どのような物でも使用できる。特に不活性ガス下での操作が好ましい。このような乾燥方法で
- 20 は、本発明の低分子量ポリフェニレンエーテルは粉体として得られる。直接脱気方法は得られた湿潤ポリフェニレンエーテルを加熱し揮発性の溶剤等を除去させる方法である。この方法は例えば、湿潤低分子量ポリフェニレンエーテルを加熱された脱気押出機に供給し、揮発性成分を脱気しながらダイから排出される本発明の低分子量ポリフェニレンエーテルを冷却カットし、ペレットを得る方法、湿
- 25 潤低分子量ポリフェニレンエーテルが入った適当な容器を加熱減圧し、溶媒を除去しつつ本発明の低分子量ポリフェニレンエーテルの固まりとなし、次いで、容器から強制排出させる方法等が挙げられる。例示以外のいかなる方法も取りうる。直接脱気法では、得られたポリフェニレンエーテルはペレットや大きな塊を含むものである。本発明においては、この形態のものを更に粉碎等の方法で粉体に

することが好ましい。

本発明の低分子量ポリフェニレンエーテルは、優れた耐熱性および電気特性を有し、低誘電率や低誘電損失等を要求される電子材料用途として極めて有用である。また本発明の低分子量ポリフェニレンエーテルパウダーは粒子径が小さいために、例えばプリプレグの製造過程等の使用において、その後の製造工程等に使用する時の溶剤への溶解性が極めて速く、また各種変性反応試薬との反応性に優れ、電子材料の生産性向上の点から好ましく用いることができる。

更に本発明の低分子量ポリフェニレンエーテルは、種々の熱可塑性樹脂組成物や熱硬化性樹脂等に適用することにも有用である。本発明の低分子量ポリフェニレンエーテルは種々の熱可塑性樹脂組成物を可塑化する効果を持ち、可塑剤としての適用も良好である。当然のことながら通常の高分子量のポリフェニレンエーテルを用いた変性ポリフェニレンエーテル樹脂に本発明の低分子量ポリフェニレンエーテルを適用し、その流動特性の改善にも寄与することができる。

熱可塑性樹脂としては例えば、ポリスチレン系樹脂（ゴム補強ポリスチレンやA S, A B S樹脂等も含む）、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、液晶樹脂、熱可塑性エラストマー等との組成物であり、熱硬化性樹脂としては例えば、エポキシ系、不飽和ポリエステル系、ポリウレタン、架橋アリアル、ビスマレイミド、フェノール性樹脂等との組成物が挙げられるがこの例に限定されない。特に、本発明の低分子量ポリフェニレンエーテルは本来ポリフェニレンエーテルが有する難燃性を保持しているため、他の耐熱、難燃性が劣る物質に耐熱性、難燃性を付与するための耐熱、難燃助剂的な添加剤として有用である。特に、ポリスチレンや熱可塑性エラストマーの改質のためには極めて有用である。

また本発明の低分子量ポリフェニレンエーテルを含有する樹脂組成物を製造する際に他の添加剤、例えば可塑剤、安定剤、変性剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤、離型剤及びガラス繊維、炭素繊維等の繊維状補強剤、更にはガラスビーズ、炭酸カルシウム、タルク等の充填剤を添加することができる。安定剤や変性剤としては、亜リン酸エステル類、ヒンダードフェノール類、含イオウ酸化防止剤、アルカノールアミン類、酸アミド類、ジチオカルバミン酸金属塩類、無機硫化

物、金属酸化物類、無水カルボン酸類、スチレンやステアリルアクリレート等のジエノフィル化合物類、エポキシ基含有化合物などが挙げられるがこれらの例には限定されない。これらの添加剤は単独でまたは組み合わせて使用することができる。

- 5 本発明の低分子量ポリフェニレンエーテルを含有する樹脂組成物を構成する各成分を混合する方法はいかなる方法でも良いが、例えば、溶液ブレンドと脱気方法、押出機、加熱ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、ヘンシェルミキサー等使用することができる。

10 <実施例>

次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるべきではない。

なお、測定は以下の方法に従って行った。

(1) 還元粘度 (η_{sp}/c)

- 15 各々の例で得られたポリフェニレンエーテルを0.5 g/dlのクロロホルム溶液として、ウペローデ粘度管を用いて30℃で測定した。単位はdl/gである。

(2) ポリフェニレンエーテル収率

- 20 仕込みのフェノール化合物重量に対する得られた乾燥ポリフェニレンエーテルの重量を100分率で表した。

(3) 分子量分布

- 25 昭和電工(株)製ゲルパーミエーションクロマトグラフィーSHODEX・GPC system 21でエチルベンゼンと標準ポリスチレンを用いて検量線を作成し測定した。標準ポリスチレンの分子量は550、1300、2960、9680、28600、65900、172000、629000、996000、1960000、3900000のものをを用いた。カラムはSHODEX製K-802.5を直列に2本つないで使用した。また、溶媒はクロロホルム、溶媒の流量は1.0 ml/min、カラムの温度は40℃で測定した。検出部にはUV検出器を用い、波長は標準ポリスチレンの検量線作成にあたっては254 nm、

測定対象のポリフェニレンエーテルにあたっては283nmで測定した。サンプルをクロロホルムに溶かし、メンブランフィルターで不溶分を除去した溶液を測定に供した。得られた重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比である分子量分布(Mw/Mn)を求めた。

5 (4) ポリフェニレンエーテル粒子径

各々の例で得られたポリフェニレンエーテルを、目開き1000μmの篩いに掛け、篩いに残ったポリフェニレンエーテル量を重量測定する。次いで篩を通過したポリフェニレンエーテルを、レーザー粒度分析計SALD-2000(島津製作所(株)製)を用いメタノールに分散させて粒子径測定を行った。篩に残ったポリフェニレンエーテルが、篩に掛けたポリフェニレンエーテル全量の50wt%を越える場合には、粒径を>1000μmとした。

(5) ポリフェニレンエーテルのガラス転移温度(Tg)

ガラス転移温度(Tg)の測定は、パーキンエルマージャパン(株)(PERKINELMAR)製DSC(Differential Scanning Calorimeter)商品名Pyris1を用い、窒素雰囲気下、昇温速度20℃/minで50℃から300℃まで2回スキャンして行った。2回目のスキャンで得られた比熱曲線からTgを求めた。

(6) ポリフェニレンエーテルの比誘電率

測定対象のポリフェニレンエーテルを150mm×150mm×2mmの金型を用いて、(株)神藤金属工業所製プレス成型機(テストプレスYSR-10型)によりプレス成形を行った。得られたプレス片の一部を用いて、JIS-K6911規格試験法に準拠し、1MHzにおける比誘電率を測定した。測定装置はヒューレットパッカード社のプレジジョンLCRメーター(HP-4284A型)を用いた。

25

実施例 1

反応器底部に酸素含有ガス導入の為のスパージャー、攪拌タービン翼及びバッフル、反応器上部のベントガスラインに還流冷却器を備えた1.5リットルのジャケット付き反応器に、0.2512gの塩化第二銅2水和物、1.1062g

の 35% 塩酸、3.6179 g のジ n-ブチルアミン、9.5937 g の N, N', N'-テトラメチルプロパンジアミン、211.63 g のメタノール及び 493.80 g の n-ブタノールおよび 180.0 g の 2,6-ジメチルフェノールを入れた。溶媒の組成重量比は n-ブタノール：メタノール = 70 : 30 である。次いで激しく攪拌しながら反応器へ 180 ml/min の速度で酸素をスパージャーより導入を始めると同時に、重合温度は 40℃ を保つようにジャケットに熱媒を通して調節した。重合液は次第にスラリーの様態を呈した。重合中、反応器に付着は観測されなかった。酸素を導入し始めてから 120 分後、酸素の通気をやめ、得られた重合混合物にエチレンジアミン四酢酸 3 カリウム塩（同仁化学研究所製試薬）の 10% 水溶液を添加し、50℃ に温めた。次いでヒドロキノン（和光純薬社製試薬）を少量ずつ添加し、スラリー状のポリフェニレンエーテルが白色となるまで、50℃ での保温を続けた。終了後、濾過して、濾残の湿潤ポリフェニレンエーテルを 50% の水を含むメタノール洗浄溶媒に投入し、60℃ で攪拌を行った。続いて再び濾過し、濾残に 50% の水を含むメタノールをふりかけ洗浄し湿潤ポリフェニレンエーテルを得た。次いで 110℃ で真空乾燥し乾燥ポリフェニレンエーテルを得た。平均粒子径は 56 μm、1000 μm 以上の粒子は存在しなかった。また η_{sp}/c 、収率、分子量分布、Tg および比誘電率の測定を行った。結果を表 1 に示した。

20 実施例 2

使用した溶媒の全量は変えずに組成重量比を n-ブタノール：メタノール = 30 : 70 とした以外は実施例 1 の方法で行った。重合中、反応器に付着は観測されなかった。得られたポリフェニレンエーテルの平均粒子径は 34 μm、1000 μm 以上の粒子は存在しなかった。また実施例 1 と同様に各測定を行い結果を表 1 に示した。

実施例 3

使用した溶媒の全量は変えずに組成重量比を n-ブタノール：メタノール = 10 : 90 とした以外は実施例 1 の方法で行った。重合中、反応器に付着は観測さ

れなかった。得られたポリフェニレンエーテルの平均粒子径は $39\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$ 以上の粒子は存在しなかった。また実施例1と同様に各測定を行い結果を表1に示した。

5 比較例 1

使用した溶媒の全量を変えずに組成重量比をn-ブタノール：メタノール＝0：100、即ちメタノール単独溶媒とし、重合時間を240分とした以外は実施例1の方法で行った。重合中、反応器に付着は観測されなかった。得られたポリフェニレンエーテルの平均粒子径は $15\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$ 以上の粒子は存在し
10 なかった。また実施例1と同様に各測定を行い結果を表1に示した。

比較例 2

溶媒として水を飽和させたn-ブタノールを単独で用い、重合時間を240分とした以外は実施例1の方法で行った。重合中、反応器に付着は観測されなかつ
15 た。得られたポリフェニレンエーテルの平均粒子径は $39\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$ 以上の粒子は存在しなかった。また実施例1と同様に各測定を行い結果を表1に示した。

比較例 3

20 使用した溶媒の全量を変えずに組成重量比をキシレン：n-ブタノール：メタノール＝60：20：20とし、洗浄溶媒として、メタノールを用いた以外は実施例1の方法で行った。重合中に反応器に多量の付着が観測された。得られたポリフェニレンエーテルの平均粒子径は $920\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$ 以上の粒子は46%存在した。実施例1と同様に各測定を行い結果を表1に示した。

25

比較例 4

重合時間を55分とした以外は比較例3の方法で行った。重合中に反応器に多量の付着が観測された。得られたポリフェニレンエーテルの平均粒子径は $850\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$ 以上の粒子は38%存在した。また実施例1と同様に各測定

を行い結果を表 1 に示した。

実施例 4

フェノール化合物として 2, 6-ジメチルフェノールを 126 g と、2, 3, 6-トリメチルフェノールを 54 g からなるものを用いた以外は実施例 2 と同様の方法で行った。重合中に反応器に付着は観測されなかった。得られたポリフェニレンエーテルの平均粒子径は $43\ \mu\text{m}$ 、 $1000\ \mu\text{m}$ 以上の粒子は存在しなかった。また実施例 1 と同様に各測定を行い結果を表 1 に示した。

10 実施例 5

フェノール性化合物として 2, 6-ジメチルフェノールを 126 g と、2, 6-ジフェニルフェノールを 54 g からなるものを用い、触媒の成分であるジアミンとして 0.1690 g の N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンを用い、重合温度を 60°C とし、重合時間を 180 分とした以外は実施例 2 と同様の方法で行った。重合中に反応器に付着は観測されなかった。得られたポリフェニレンエーテルの平均粒子径は $33\ \mu\text{m}$ 、 $1000\ \mu\text{m}$ 以上の粒子は存在しなかった。実施例 1 と同様に各測定を行い結果を表 1 に示した。

実施例 6

20 使用した溶媒の全量は変えずに組成重量比を n-ヘキサノール：メタノール＝10：90 とし、洗浄溶媒として、メタノール：水＝90：10 重量比からなる溶媒を用いた以外は実施例 1 の方法で行った。重合中、反応器に付着は観測されなかった。得られたポリフェニレンエーテルの平均粒子径は $54\ \mu\text{m}$ 、 $1000\ \mu\text{m}$ 以上の粒子は存在しなかった。実施例 1 と同様に各測定を行い結果を表 1 に示した。

実施例 7

フェノール化合物を 2.5 モル% の 2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを含む 2, 6-ジメチルフェノールを用いた以外は

実施例 2 と同様の方法で行った。重合中、反応器に付着は観測されなかった。得られたポリフェニレンエーテルの平均粒子径は $42\ \mu\text{m}$ 、 $1000\ \mu\text{m}$ 以上の粒子は存在しなかった。実施例 1 と同様に各測定を行い結果を表 1 に示した。

5 実施例 8

使用した溶媒の全量を変えずに組成重量比を n -ブタノール：メタノール：キシレン = $85 : 14.25 : 0.75$ とした以外は実施例 1 の方法で行った。重合中、反応器に付着は観測されなかった。得られたポリフェニレンエーテルの平均粒子径は $54\ \mu\text{m}$ 、 $1000\ \mu\text{m}$ 以上の粒子は存在しなかった。また実施例 1 と同様に各測定を行い結果を表 1 に示した。

比較例 5

米国特許 6 2 1 1 3 2 7 号明細書実施例記載の方法に従って行った。即ち、臭化銅とジ- n -ブチルアミンを触媒とし、トルエン溶媒中、 40°C から 45°C の温度範囲で、酸素供給下攪拌しながら 2, 6-ジメチルフェノールを重合し、次いで酸素の供給を止め、窒素シール下ニトリロトリ酢酸の水溶液を攪拌しながら加えて水相に銅触媒を抽出しつつ温度を 55°C にしこの状態で 70 分保った。次いで得られた混合物をシャープレス型の液液遠心分離器でポリフェニレンエーテルが溶解したトルエン溶液相と銅が溶解した水相に分けた。得られたポリフェニレンエーテルの溶液を固形分が 65% になるまでトルエンを留去させて濃縮し、更に脱気押出機を用いて脱気押出を行い、ペレット状の低分子量ポリフェニレンエーテルを得た。このペレットの平均粒子径は $1000\ \mu\text{m}$ 以上、 $1000\ \mu\text{m}$ 以上の粒子 97 wt% が存在した。ペレットの η_{sp}/c 、分子量分布、 T_g 、比誘電率を測定した。結果を表 1 に示した。

実施例 9

特公昭 59-23332 号公報実施例 3 に記載の方法に従って重合を行った。即ち、臭化銅、臭化水素、 N, N' -ジ- t -ブチルエチレンジアミン、 N, N' -ジメチル- n -ブチルアミンとジ- n -ブチルアミンからなる触媒のトルエン

溶液に、酸素を通気しながら 50 重量%の 2, 6-ジメチルフェノールのトルエン溶液を 35 分間かけて加え、74 分後に酸素供給を停止した。重合混合物にエチレンジアミン四酢酸 3 ナトリウム塩の水溶液を加え、混合物を 70℃で保った。得られた混合物をシャープレス型の液液遠心分離器でポリフェニレンエーテルが溶解したトルエン溶液相と銅が溶解した水相に分けた。このようにして得られたその後、混合物をシャープレス社製遠心分離器に送り、ポリフェニレンエーテル含有量が 26 wt%のポリフェニレンエーテル溶液を得た。この溶液を (A) とする。攪拌タービン翼及びバッフルを内部に備え、外套ジャケット付の析出槽を準備し、(A)のポリフェニレンエーテル溶液を表 2 の条件 a に定める量添加し、攪拌しつつジャケットに冷媒を流して、温度が -10℃となるように維持した。同じく温度が -10℃に調整したメタノールを表 2 条件 a に定める量だけ添加した。この時、貧溶媒であるメタノールと良溶媒であるトルエンの重量比率はメタノール/トルエン=2.5である。液同士が混合分散し、ポリフェニレンエーテルが析出したスラリーが得られたらその混合物をヌッチェでろ過し、-10℃に調整したメタノールを振りかけ洗浄をおこなった。その後得られた濾残を 140℃で 1 時間真空乾燥を行った。

得られたポリフェニレンエーテルの平均粒子径は 42 μm、1000 μm 以上の粒子は存在しなかった。実施例 1 と同様に各測定を行い結果を表 1 に示した。同様の操作を、貧溶媒であるメタノールと良溶媒であるトルエンの重量比率がそれぞれ、メタノール/トルエン=5.0 (条件 b), 7.0 (条件 c), 12.0 (条件 d) となるような割合で操作を行った。いずれの条件でもポリマーが粒子として析出し、1000 μm 以上の粒子は存在しなかった。実施例 1 と同様に各測定を行い結果を表 1 に示した。

25 実施例 10

実施例 9 と同様に、但し析出温度を 1℃にして条件 a を実施した。いずれの条件でもポリマーが粒子として析出し、1000 μm 以上の粒子は存在しなかった。実施例 1 と同様に各測定を行い結果を表 1 に示した。

比較例 6

実施例 9 と同様に、但し析出温度を 30℃ にして条件 a を実施した。この条件では、析出したポリマーが粘りつき攪拌タービン翼に絡んで塊状となり、運転不能となった。

5

表1. 結果のテーブル

実験番号	η sp/c [dl/g]	Yield [%]	平均粒径 μ m	Mw/Mn	Tg [°C]	比誘電率
実施例1	0.116	97	56	1.89	185	2.49
実施例2	0.082	98	34	1.87	167	2.52
実施例3	0.075	98	39	1.92	155	2.55
比較例1	0.070	88	15	1.35	135	2.80
比較例2	0.072	76	39	2.56	142	2.71
比較例3	0.476	97	920	2.58	215	2.45
比較例4	0.195	64	850	2.39	205	2.47
実施例4	0.081	98	43	1.85	178	2.48
実施例5	0.079	97	33	2.10	180	2.50
実施例6	0.085	98	54	1.89	169	2.48
実施例7	0.085	98	42	1.87	167	2.53
実施例8	0.103	97	59	1.88	183	2.48
比較例5	0.122		>1000	2.68	162	2.59
実施例9-a	0.120	90	256	1.75	189	2.47
実施例9-b	0.116	92	350	1.82	188	2.47
実施例9-c	0.112	92	625	1.93	185	2.50
実施例9-d	0.112	93	280	2.08	185	2.50
実施例10-a	0.124	89	430	1.88	189	2.46
比較例6	析出できず					

表2. 析出条件表

条件	a	b	c	d
ポリフェニレンエーテル溶液の重量部	70	40	30	20
メタノールの重量部	130	160	170	180
メタノール/トルエン重量比	2.5	5.0	7.0	12.0

参考例

実施例 1、実施例 2、実施例 3、実施例 4、実施例 7、比較例 3 および比較例 10 で得られたポリフェニレンエーテルを用いてメチルエチルケトンに対する溶解速度を見た。試験方法は次の様に実施した。まず、100g のメチルエチルケトンを入れた丸底フラスコに入れ、20℃ でマグネチックスターラーを用いて緩く攪拌を

行う。ここへ、各例のポリフェニレンエーテルを20g一気に添加する。比較例5のポリフェニレンエーテルを除いて混合物は初め濁るがやがて清澄になった。一気に添加してから、清澄になる時間（溶解時間）を測定する。また、溶解時のフラスコ内部の様子を観測した。結果を表3に示す。

表3. メチルエチルケトンへの溶解テスト

例	溶解時間 [min]	観察状況
実施例1	1.1	
実施例2	0.87	
実施例3	0.75	
実施例4	0.92	
実施例7	0.95	
比較例3-		溶解せず
比較例53	0	塊が発生

実施例のポリフェニレンエーテルを用いたときには溶解速度は、共に約1分でありフラスコ内壁への付着は観測されなかった。比較例5の溶解速度は30分、比較例5のポリフェニレンエーテルではフラスコ内壁にペレットの固まりが出来て付着し、それがなかなか溶けなかった。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2002年3月8日出願の日本特許出願（特願2002-63626）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

＜産業上の利用可能性＞

本発明によれば、特定の分子量分布を有する低分子量ポリフェニレンエーテルが、高い耐熱性および電気特性を有し、かつパウダー状にすることにより溶剤への溶解性および反応性に優れることから、特に電子材料用途および他の樹脂の改質剤として好適である。また、本発明の方法により該低分子量ポリフェニレンエーテルを効率的に製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 30℃において濃度0.5 g/dlのクロロホルム溶液中で測定した還元
粘度が0.04~0.18 dl/gであり、分子量分布が1.5~2.5である
5 ことを特徴とする低分子量ポリフェニレンエーテル。

2. ガラス転移温度(T_g)が、以下の式で表されることを特徴とする請求項
1記載の低分子量ポリフェニレンエーテル。

$$T_g (^\circ\text{C}) > 600 \times [\eta_{sp}/c] + 105$$

[η_{sp}/c]は30℃において濃度0.5 g/dlのクロロホルム溶液中で測
10 定したポリフェニレンエーテルの還元粘度

3. 請求項1または2記載の低分子量ポリフェニレンエーテルからなるポリフ
ェニレンエーテルパウダー。

4. 平均粒子径が5.0~1000 μmである、請求項3記載のポリフェニレ
ンエーテルパウダー。

15 5. 平均粒子径が5.0~500 μmである、請求項3記載のポリフェニレン
エーテルパウダー。

6. 平均粒子径が5.0~300 μmである、請求項3記載のポリフェニレン
エーテルパウダー。

20 7. 平均粒子径が5.0~100 μmである、請求項3記載のポリフェニレン
エーテルパウダー。

8. 1000 μm以上の粒子を実質的に含まない請求項3記載のポリフェニレ
ンエーテルパウダー。

9. フェノール化合物を触媒と酸素含有ガスの存在下で重合して得られる請求
項1記載の低分子量ポリフェニレンエーテル。

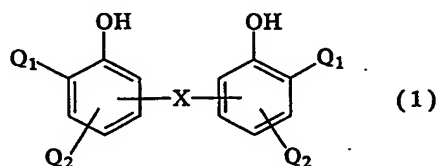
25 10. フェノール化合物が、2,6-ジメチルフェノールである請求項9記載の低
分子量ポリフェニレンエーテル。

11. フェノール化合物が、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェ
ノールの混合物である請求項9記載の低分子量ポリフェニレンエーテル。

12. フェノール化合物が、2,6-ジメチルフェノールと2,6-ジフェニルフェノ

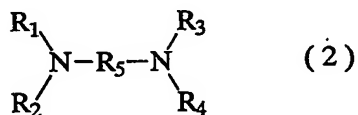
ールの混合物である請求項 9 記載の低分子量ポリフェニレンエーテル。

13. フェノール化合物が、さらに式 (1) で表される 2 価フェノールを含有する請求項 10 ~ 12 のいずれかに記載の低分子量ポリフェニレンエーテル。



5 (式中、Q1、Q2 は各々同一または異なる置換基を表し、水素、アルキル基、置換アルキル基、アラルキル基、置換アラルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基またはハロゲンを表し、各々同一でも異な
 10 っているてもよい：X は脂肪族炭化水素残基及びそれらの置換誘導体、酸素、イオウまたはスルホニル基を表し、Q2、X の結合位置はフェノール水酸基に対して
 オルソ位またはパラ位である。)

14. 触媒が、銅化合物、ハロゲン化合物および一般式 (2) で表されるジアミン化合物からなる請求項 9 記載の低分子量ポリフェニレンエーテル。



15 (式中、R1、R2、R3、R4 はそれぞれ独立に水素または炭素数 1 ~ 6 の直鎖状または分岐状アルキル基で、全てが同時に水素ではない。R5 は炭素数 2 ~ 5 の直鎖状またはメチル分岐を持つアルキレン基である)

15. 触媒が、さらに 3 級モノアミン化合物および 2 級モノアミン化合物の少なくとも 1 種を含有する請求項 14 記載の低分子量ポリフェニレンエーテル。

20 16. 触媒と酸素含有ガスの存在下、低分子量ポリフェニレンエーテルの良溶媒を用いてフェノール化合物を重合し、重合で得られたポリフェニレンエーテル溶液に貧溶媒を添加して低分子量ポリフェニレンエーテルを析出させる低分子量ポリフェニレンエーテルの製造方法において、該析出を -80 ~ 20 °C で行うことを特徴とする請求項 1 記載の低分子量ポリフェニレンエーテルの製造方法。

17. 貧溶媒が、炭素数 1 ~ 10 のアルコールである請求項 16 記載の方法。

18. 貧溶媒が、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、エチレングリコールから選ばれる少なくとも1種である請求項16記載の方法。

19. 貧溶媒が、さらに水を含む請求項17または18記載の方法。

5 20. 触媒と酸素含有ガスの存在下フェニール化合物を重合し、重合の進行に伴って低分子量ポリフェニレンエーテルを析出させる低分子量ポリフェニレンエーテルの製造方法において、重合溶媒が2種以上のアルコールの混合溶媒であることを特徴とする請求項1記載の低分子量ポリフェニレンエーテルの製造方法。

10 21. 重合溶媒が、2種以上の炭素数1～10のアルコールの混合溶媒であることを特徴とする請求項20記載の方法。

22. 重合溶媒が、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、エチレングリコールから選ばれる2種以上のアルコールの混合溶媒である請求項16記載の方法。

15 23. 析出した低分子量ポリフェニレンエーテルを含むスラリーを洗浄によって精製する工程を含み、洗浄溶媒がメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノールおよびエチレングリコールから選ばれる少なくとも1種である請求項16または20記載の方法。

24. 洗浄溶媒が、さらに水を含む請求項23記載の方法。

20 25. 洗浄後の低分子量ポリフェニレンエーテルを、乾燥または直接脱気して含有溶媒を除去する請求項23記載の方法。

26. 析出した低分子量ポリフェニレンエーテルを含むスラリーから低分子量ポリフェニレンエーテルを分離して湿潤低分子量ポリフェニレンエーテルを得、これを乾燥または直接脱気して含有溶媒を除去する請求項16または20記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Classification No.

PCT/JP03/02302

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G65/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G65/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 49-025095 A (Asahi Dau Kabushiki Kaisha), 06 March, 1974 (06.03.74), Claims; page 3, upper left column to page 4, lower right column (Family: none)	1-10, 14-26 11-13
X A	JP 62-039628 A (Bayer AG.), 20 February, 1987 (20.02.87), Claims; page 2, upper right column to page 3, lower left column & EP 215257 A	1-10, 13-26 11-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* "A" "E" "L" "O" "P"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" "X" "Y" "&"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family
--------------------------------------	---	--------------------------	--

Date of the actual completion of the international search
27 May, 2003 (27.05.03)Date of mailing of the international search report
10 June, 2003 (10.06.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No.
PCT/JP03/02302

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 6211327 B (General Electric Co.), 03 April, 2001 (03.04.01), Claims & WO 00/46273 A	1-11,14-26 12-13
X A	WO 00/43273 A (General Electric Co.), 10 August, 2000 (10.08.00), Claims; page 5, 2nd line from the bottom to page 6, line 15; pages 7 to 8, line 17 & JP 2002-536476 A	1-11,14-15, 23-26 12-13,16-22
E,X E,A	JP 2003-012796 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claims; Par. Nos. [0011] to [0012] (Family: none)	1-12,14-26 13
A	JP 2000-281779 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 10 October, 2000 (10.10.00), Claims (Family: none)	1-26

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G 65/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G 65/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 49-025095 A (旭ダウ株式会社) 1974. 0 3. 06 特許請求の範囲、第3頁左上欄~第4頁右下欄 (ファミリーなし)	1-10、 14-26 11-13
X A	J P 62-039628 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャ フト) 1987. 02. 20 特許請求の範囲、第2頁右上欄~第 3頁左下欄 & E P 215257 A	1-10、 13-26 11-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 05. 03

国際調査報告の発送日

10.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中川 淳子

4 J

2940

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	US 6211327 B (General Electric Company) 2001. 04. 03 特許請求の範囲 & W O 00/46273 A	1-11、 14-26 12-13
X A	WO 00/46273 A (General Electric Company) 2000. 08. 10 特許請求の範囲、第5 頁下から2行~第6頁第15行、第7頁~第8頁第17行 & J P 2002-536476 A	1-11、 14-15、 23-26 12-13、 16-22
EX EA A	JP 2003-012796 A (三菱瓦斯化学株式会社) 20 03. 01. 15 特許請求の範囲、【0011】~【0012】 (ファミリーなし) JP 2000-281779 A (三菱瓦斯化学株式会社) 20 00. 10. 10 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12、 14-26 13 1-26